

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-61812

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

| | | | | |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51) IntCl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 1 F | 5/22 | 9040-4G | | |
| | 5/08 | 9040-4G | | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

| | |
|-----------|-----------------|
| (21) 出願番号 | 特願平5-204944 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)8月19日 |

| | |
|----------|---|
| (71) 出願人 | 000108764 タテホ化学工業株式会社 兵庫県赤穂市加里屋字加藤974番地 |
| (72) 発明者 | 平津 豊 兵庫県赤穂市長池町78番地 |
| (72) 発明者 | 鬼塚 浩太郎 兵庫県赤穂市南野中428-2 |
| (72) 発明者 | 真殿 恭 兵庫県赤穂市塩屋287-5 |
| (74) 代理人 | 弁理士 青山 葆 (外1名) |

(54) 【発明の名称】 添加剤含有水酸化マグネシウムの製造方法及びそれを利用した添加剤含有酸化マグネシウムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 水酸化マグネシウムの結晶成長を妨げる他の成分を添加してもその結晶成長が阻害されことなく、分散性の良い粉末が得られるようにすること。

【構成】 水酸化マグネシウムを生成する溶液反応を開始後、その生成反応がほぼ終了した時点で、水酸化マグネシウムの結晶成長を妨げる添加物元素を添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶液反応により水酸化マグネシウムの生成反応を開始させ、その反応開始後、所定時間経過した時、水酸化マグネシウムの結晶成長を妨げる添加元素を添加することを特徴とする添加剤含有水酸化マグネシウムの製造方法。

【請求項2】 前記添加元素がCa、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、B、Si及びSからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素の化合物である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記溶液反応を塩化マグネシウム溶液にアルカリを添加することにより行う請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 前記溶液反応が酸化マグネシウムと水との反応である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の方法により製造された添加物含有水酸化マグネシウムを加熱処理することを特徴とする添加剤含有酸化マグネシウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は添加剤含有水酸化マグネシウムの製造方法及びそれを利用した添加剤含有酸化マグネシウムの製造方法、特に、各種セラミックスの焼結助剤、プラスチックの安定化剤、充填剤、難燃剤、鋼板用焼鈍分離剤、耐火物用原料として有用な酸化マグネシウムを生成するための添加剤含有水酸化マグネシウムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、各種セラミックスの焼結助剤、プラスチックの安定化剤、充填剤、難燃剤、鋼板用焼鈍分離剤若しくは耐火物用原料として水酸化マグネシウムや酸化マグネシウムが使用されているが、しばしば焼結温度の低温化や分散性の向上など各種性質を改良するため、各種の添加物、例えば、Ca、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、B、Si、S等を添加若しくは含有させることが行われている。この種の水酸化マグネシウム若しくは酸化マグネシウムの製造方法としては、酸化マグネシウムに他の成分の化合物粉末を添加する混合法（特公昭60-14102号公報、特公昭58-43466号公報、特公昭54-14568号公報）、溶液反応により生成した水酸化マグネシウムをアルコールに分散させ、攪拌しながら塩化第二クロム水溶液を加えて水酸化物として共沈させる溶液反応法（池上隆康他、「MgOの緻密化と粒成長に及ぼすCr₂O₃の添加効果」、窯業協会誌、88[1]1980）等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、混合法の場合、添加する成分によって分子レベルで均一に混合

させることが困難であり、また、原料粉末が凝集している分散性が悪いという問題がある。他方、共沈法では、分子レベルで均一に混合した粉末を得ることができるが、適用可能な添加元素の種類が限られる他、添加する成分によって水酸化マグネシウムの結晶成長が阻害され、必然的に粒子径が小さくなり、凝集して分散性の悪いものしか得られないという問題があった。

【0004】 従って、本発明は、結晶成長を妨げる他の成分を添加しても水酸化マグネシウムの結晶成長が阻害されることなく、分散性の良い添加物含有水酸化マグネシウムの粉末が得られるようにすることを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、添加成分と水酸化マグネシウムの粒子形状についての研究を行った結果、溶液反応によって水酸化マグネシウムを生成させる場合、その生成反応開始後、水酸化マグネシウムの粒子がある程度成長した時点で、その結晶成長を妨げる他の成分を添加しても粒子形状が変化しなくなることに着目し、前記目的を達成するための手段として、水酸化マグネシウムを生成する溶液反応を開始後、所定時間経過した時、好ましくは、その生成反応がほぼ終了した時点で、水酸化マグネシウムの結晶成長を妨げる添加元素を添加するようにしたものである。このようにして得られた水酸化マグネシウムを加熱処理することにより添加物含有酸化マグネシウムを得ることができる。

【0006】 即ち、本発明に係る添加物含有水酸化マグネシウムの製造方法は、溶液反応により水酸化マグネシウムの生成反応を開始させ、その反応開始後、所定時間経過した時、具体的には、その生成反応開始後、少なくとも30分経過後、好ましくは、2時間経過後、に添加物元素の化合物を添加することを特徴とするものである。

【0007】 前記溶液反応には、水溶性マグネシウム化合物溶液にアルカリを添加して水酸化マグネシウムを生成する反応及び酸化マグネシウムと水との反応、即ち、水和が含まれる。前記水溶性マグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの無機酸塩の他、酸化マグネシウムを使用することができる。

【0008】 前記添加物元素としては、Ca、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、B、Si及びSなどが挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。これらの添加物元素は、通常、酸化物、無機酸塩、水酸化物などの形態で添加される。

【0009】 以下、本発明方法の実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0010】

【実施例1】 純度99%の塩化マグネシウム(MgCl₂)を蒸留水に溶解させて15重量%の塩化マグネシウム

10

20

30

40

50

溶液を調製する一方、試薬特級 99% の水酸化ナトリウム (NaOH) を蒸留水に溶解させて 27 重量% の水酸化ナトリウム溶液を調製する。前記塩化マグネシウム溶液を 350 ml づつ反応容器に入れ、各容器に水酸化ナトリウム溶液 147 ml を添加した後、攪拌しながら 80℃ に加温して反応させ、水酸化ナトリウム溶液を添加してから 120 分経過した後、添加元素として B 又は Si を用い、これらを硼酸 (H_3BO_3) 水溶液または珪酸カリウム (K_2SiO_3) 水溶液として 500 ppm 添加し、直ちに濾別、洗浄して反応を停止させた。

【0011】比較のため、これとは別に、前記塩化マグネシウム溶液を 350 ml づつ反応容器に入れ、各容器に水酸化ナトリウム溶液 147 ml を添加すると同時に、前記硼酸 (H_3BO_3) 水溶液または珪酸カリウム (K_2SiO_3) 水溶液を加えて B 又は Si を 500 ppm 添加し、攪拌しながら 80℃ に加温して反応させ、水酸化ナトリウム溶液を添加してから 120 分経過した後、*

| 添加物 | 珪素 | | 硼素 | |
|-------------------------|-------|--------|-------|--------|
| 添加時期 | 0 分 | 120 分後 | 0 分 | 120 分後 |
| 珪素量 (ppm) | 420 | 420 | 100 | 100 |
| 硼素量 (ppm) | 10 | 10 | 480 | 380 |
| 一次粒子径 (μm) | 0.064 | 0.085 | 0.053 | 0.087 |
| 二次粒子径 (μm) | 0.157 | 0.172 | 0.195 | 0.182 |
| 凝集度 | 2.435 | 2.025 | 3.708 | 2.092 |

【0015】表 1 に示す結果から、本発明方法により製造した水酸化マグネシウムは、比較例のものに比べて一次粒子径が大きく、凝集度が著しく小さくなり分散性が向上することが判る。

【0016】

【実施例 2】純度 96% の塩化マグネシウム ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を蒸留水に溶解させて 16 重量% の塩化マグネシウム水溶液を調製する一方、試薬特級 99% の水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) を蒸留水に溶解させて 23 重量% の水酸化カルシウム水溶液を調製する。前記塩化マグネシウム水溶液 340 ml をそれぞれ反応容器に入れ、各容器に水酸化カルシウム水溶液 160 ml をそれぞれ添加して反応を開始させ、攪拌しながら 80℃ に加温し水酸化カルシウム水溶液添加後、120 分間反応させた。その反応過程で、各容器には水酸化カルシ※

| | 添加時間 (分) | | | | |
|-------------------------|----------|------|------|------|------|
| | 0 | 10 | 30 | 60 | 120 |
| 珪素量 (ppm) | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| 一次粒子径 (μm) | 0.16 | 0.17 | 0.18 | 0.19 | 0.20 |
| 二次粒子径 (μm) | 1.14 | 1.12 | 1.06 | 0.75 | 0.78 |
| 凝集度 | 7.12 | 6.55 | 5.88 | 4.00 | 3.89 |

【0019】表 2 に示す結果から、添加物の添加時期を遅くすればするほど、凝集度が低下し、特に、反応開始後、60 分経過以降に添加すると、凝集度が急激に低下し、分散性が向上していることが判る。

【0020】 MgO : 98.2%, CaO : 0.34

*濾別、洗浄して反応を終了させた。

【0012】洗浄した各反応生成物を乾燥させ、不純物として硼素又は珪素を含有した水酸化マグネシウムの試料を得た。それらの化学組成は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 98.8%, CaO : 0.01%, Cl : 0.10%, SiO_2 : 0.05%, SO_3 : 0.01%, B : 0.02% であった。

【0013】各不純物含有水酸化マグネシウムについて、一次粒子径、二次粒子径及び凝集度を求めた。得られた結果を表 1 に示す。表 1 中、一次粒子径は比表面積、二次粒子径はアンバランス沈降法により測定した平均粒径、凝集度は二次粒子の平均粒径を一次粒子径で割った値であり、二次粒子が何個の粒子によって構成されているかを示す指標である。

【0014】

【表 1】

※ウム水溶液の添加と同時に、若しくはその添加時点から 10 分、30 分、60 分又は 120 分経過後に、 SiO_2 換算で 7 mg の珪酸カリウム水溶液を添加した。水酸化ナトリウム溶液を添加した時点から 120 分経過後に、濾別、洗浄し、得られた反応生成物を乾燥させて珪素を含有した水酸化マグネシウムを得た。その化学組成は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 98.8%, CaO : 0.13%, Cl : 0.07%, SiO_2 : 0.03%, SO_3 : 0.02% であった。

【0017】各珪素含有水酸化マグネシウムについて、実施例 1 と同様にして、比表面積、一次粒子径、二次粒子径及び凝集度を求めた。得られた結果を表 2 に示す。

【0018】

【表 2】

%, Cl : 0.09%, SiO_2 : 0.12%, SO_3 : 0.12%, Fe_2O_3 : 0.05%, Al_2O_3 : 0.04%, 及び B : 0.07% からなる酸化マグネシウム 65 g を、80℃ に加温した 800 ml の蒸留水に投入し、攪拌しながら 120 分間水和させた。その水和過程

で酸化マグネシウムを添加してから0分、10分、30分、60分及び120分経過した後、それぞれ各反応容器に硼酸0.3gをそれぞれ投入した。水和終了後、水和生成物を濾別、洗浄した後、乾燥させ、硼素を含有する水酸化マグネシウムを得た。

* 【表3】

| | 添加時間 (分) | | | | |
|-------------------------|----------|------|------|------|------|
| | 0 | 10 | 30 | 60 | 120 |
| 硼素量 (ppm) | 1100 | 1070 | 1100 | 1060 | 990 |
| 一次粒子径 (μm) | 0.14 | 0.17 | 0.19 | 0.20 | 0.23 |
| 二次粒子径 (μm) | 0.87 | 1.05 | 0.94 | 0.75 | 0.76 |
| 凝集度 | 6.34 | 6.12 | 5.07 | 3.72 | 3.26 |

【0023】表3に示す結果から、添加物の添加時期を遅くすればするほど、凝集度が低下し、特に、反応開始後、30分経過以降に添加すると、凝集度が急激に低下し、分散性が向上していることが判る

【0024】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明は、液体反応により水酸化マグネシウムの生成反応がほぼ終了し、水酸化マグネシウムの粒子がある程度成長した段階で、水酸化マグネシウムの結晶成長を妨げる添加物元素を添加するようにしたので、粒子径を微細化した※

* 【0021】各硼素含有水酸化マグネシウムについて、実施例1と同様にして、一次粒子径、二次粒子径及び凝集度を求めた。その結果を表3に示す。

【0022】

※凝集度を増大させることなく水酸化マグネシウムに所望の添加物元素を添加することができ、従って、成分調整を任意に行うことができる。また、水酸化マグネシウム若しくはこれに熱処理を加えて製造される酸化マグネシウムが反応に関与する用途では、それらの分散性及び添加物成分の調整が極めて重要となるが、本発明方法によれば、その用途に応じた分散性の良い添加物含有水酸化マグネシウム及び酸化マグネシウムを容易に製造することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成5年9月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、混合の場合、添加する成分によって分子レベルで均一に混合させることが困難であり、また、原料粉末が凝集していると分散性が悪いという問題がある。他方、共沈法では、分子レベルで均一に混合した粉末を得ることができるが、適用可能な添加元素の種類が限られる他、添加する成分によって水酸化マグネシウムの結晶成長が阻害され、必然的に粒子径が小さくなり、凝集して分散性の悪いものしか得られないという問題があった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【実施例1】純度99%の塩化マグネシウム (MgCl_2) を蒸留水に溶解させて15重量%の塩化マグネシウム溶液を調製する一方、試薬特級99%の水酸化ナトリウム (NaOH) を蒸留水に溶解させて27重量%の水酸

化ナトリウム溶液を調製する。前記塩化マグネシウム溶液を350mlづつ反応容器に入れ、各容器に水酸化ナトリウム溶液147mlを添加した後、攪拌しながら80℃に加温して反応させ、水酸化ナトリウム溶液を添加してから120分経過した後、添加元素としてB又はSiを用い、これらを硼酸水溶液または珪酸カリウム水溶液として500ppm添加し、直ちに濾別、洗浄して反応を停止させた。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】比較のため、これとは別に、前記塩化マグネシウム溶液を350mlづつ反応容器に入れ、各容器に水酸化ナトリウム溶液147mlを添加すると同時に、前記硼酸水溶液または珪酸カリウム水溶液を加えてB又はSiを500ppm添加し、攪拌しながら80℃に加温して反応させ、水酸化ナトリウム溶液を添加してから120分経過した後、濾別、洗浄して反応を終了させた。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】各珪素含有水酸化マグネシウムについて、
実施例 1 と同様にして、一次粒子径、二次粒子径及び凝

集度を求めた。得られた結果を表 2 に示す。